

氏 名	倉田 大成
学 位 の 種 類	博士 (理学)
学 位 記 番 号	博甲第 786 号
学位授与の日付	平成 18 年 3 月 22 日
学位授与の要件	課程博士 (学位規則第 4 条第 1 項)
学位授与の題目	環状バナデートを配位子とする無機錯体の合成とホストゲスト型バナデートへの変換
論文審査委員 (主査)	林 宜仁 (自然科学研究科・助教授)
論文審査委員 (副査)	磯邊 清 (自然科学研究科・教授), 鈴木 正樹 (自然科学研究科・教授), 藤波 修平 (自然科学研究科・助教授), 池田 修 (自然科学研究科・教授)

Three kinds of polyoxovanadates, the cyclic vanadates, the basket like vanadate, and the spherical vanadate, have been investigated.

The cyclic vanadates,  $[\text{Ni}_4\text{V}_{10}\text{O}_{30}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Cu}_2\text{V}_8\text{O}_{24}]^{4-}$ ,  $[\text{PdV}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ ,  $[\text{CoClV}_4\text{O}_{12}]^{3-}$ , and  $[\text{ZnClV}_4\text{O}_{12}]^{3-}$ , were synthesized through the reaction between the  $(\text{VO}_3)^-$  anion and metal template cations of Ni(II), Cu(II), Pd(II), Co(II), and Zn(II). The X-ray crystal structure of these complexes demonstrate that the metal cationic species induced cyclic  $[\text{VO}_3]_n^-$  ( $n = 4, 6, 8, 10$ ) ring formation and the cations are incorporated in the rings themselves. In the metal inclusion products, the cyclic vanadates act as macrocyclic ligands, in which the metal cationic species act as the templates.

The copper(II) templates in the cyclic vanadate were removed by hydrogen cyanide and the resulting "vanadate ligand" was spontaneously condensed into the basket like vanadate  $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}\text{Cl}]^{5-}$  with encapsulating guest chloride anion.  $^{51}\text{V}$  NMR studies show the chloride guest was trapped firmly inside the basket at room temperature.

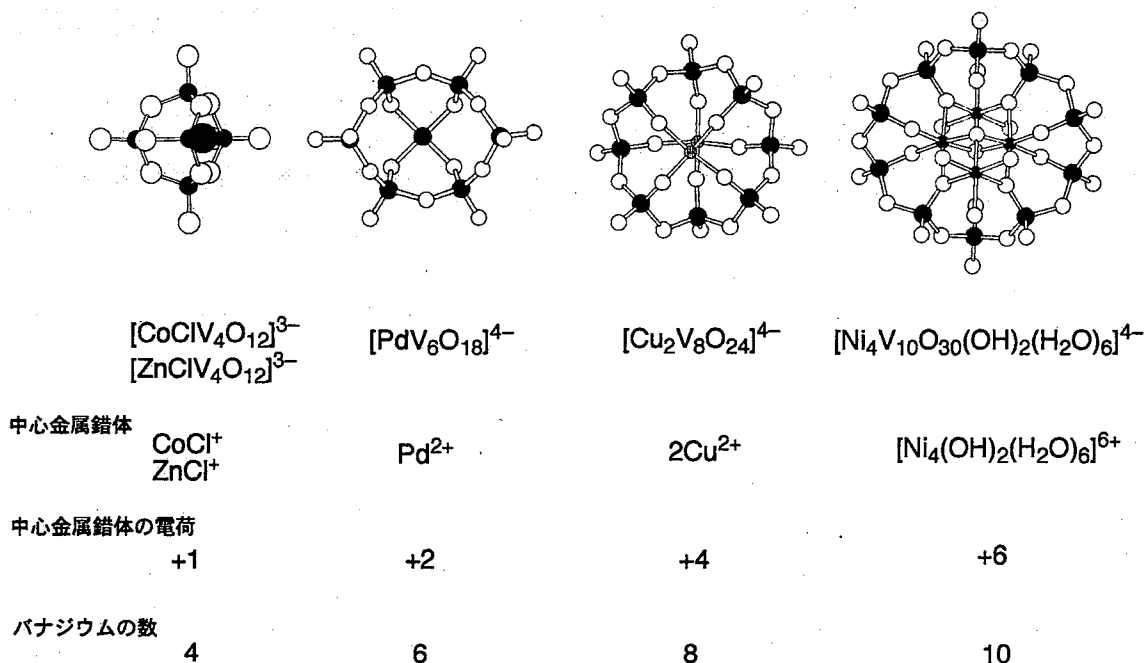
The reaction of the basket like vanadate with cobalt(II) nitrate produces  $[\text{V}_{14}\text{O}_{38}\text{Cl}]^{7-}$  which has a spherical structure with a capped  $\text{V}_2\text{O}_6$  group on the top of the basket like vanadate. The chloride anion is completely buried inside the vanadate framework.

メタバナジン酸イオン  $(\text{VO}_3)_n^{n-}$  は、溶液中において縮合しており、さまざまな大きさの環を形成していると考えられているが、これまでに単離されているのは環状の三量体および四量体のみである。本研究では、はじめにメタバナジン酸イオンを出発物質としてヘテロ金属としてニッケル(II)イオン、銅(II)イオン、コバルト(II)イオン、亜鉛(II)イオンおよびパラジウム(II)イオンとをアセトニトリル中で反応させることにより、新たな環状バナジウムクラスターを合成することを目的とした。つづいて、得られた環状バナデートに含まれるヘテロ金属イオンを抜き取ることにより、ホストゲスト型化合物の合成およびゲストの交換について調べた。更に、このゲストの交換が可能なホストゲスト型化合物に

バナデートのふたをすることにより球状のクラスターができないかについて検討した。

メタバナジン酸四級アルキルアンモニウム塩に各種金属イオン( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  および  $\text{Zn}^{2+}$ ) を作用させることにより、ニッケルバナデート  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_4[\text{Ni}_4\text{V}_{10}\text{O}_{30}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ , 銅バナデート  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2\text{V}_8\text{O}_{24}]$ , パラジウムバナデート  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_4[\text{PdV}_6\text{O}_{18}]$ , コバルトバナデート  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{CoClV}_4\text{O}_{12}]$  および亜鉛バナデート  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{ZnClV}_4\text{O}_{12}]$  の合成に成功した。それぞれのクラスターにおいて  $\text{VO}_4$  四面体ユニットからなる環状バナデートが存在し、その中心に金属イオンが存在することがわかった。ニッケルバナデートは、中心にヒドロキソ架橋ニッケル四量体があり、そのまわりに  $\text{VO}_4$  四面体ユニットが 10 個からなる環状デカバナデートを形成している。中心のニッケル四量体部分は、4 個の  $\text{NiO}_6$  八面体ユニットから成り立っている。 $\text{NiO}_6$  八面体ユニットは、互いに稜共有している。2 個の  $\text{NiO}_6$  八面体には、それぞれ 3 箇所に水分子が配位している。環状デカバナデート部分は、 $\text{VO}_4$  四面体ユニットが互いに頂点共有することによって環状構造を形成している。中心のニッケル四量体と環状デカバナデートとは八カ所で頂点共有している。銅バナデートは、環状オクタバナデート  $[\text{V}_8\text{O}_{24}]^{8-}$  および 2 つの銅(II)イオンから構成される。2 つの銅(II)イオンは、8 つのバナジウム原子からなる平面の上下に位置する。環状オクタバナデートは、8 つの  $\text{VO}_4$  四面体ユニットで構成され、各々の  $\text{VO}_4$  四面体の頂点の一つの末端酸素原子、銅イオンと架橋している酸素原子が一つおよび隣接するバナジウム原子を架橋している酸素原子二つからなる。パラジウムバナデートは、一つの環状ヘキサバナデート  $[\text{V}_6\text{O}_{18}]^{6-}$  とパラジウム(II)イオンとからなる。 $[\text{V}_6\text{O}_{18}]^{6-}$  は六つの  $\text{VO}_4$  四面体ユニットで構成されており、互いに頂点共有することにより環を形成する。隣接するバナジウム原子を線で結んだ場合、この構造を船形構造とみなすことができる。六つの  $\text{VO}_4$  四面体ユニットのうち、船首あるいは船尾にあたる二つの  $\text{VO}_4$  四面体ユニットは、パラジウムとは結合せず、それぞれ二つの末端酸素を有する。パラジウム原子は、残る四つの  $\text{VO}_4$  四面体ユニットと結合し、 $\text{PdO}_4$  平面を形成する。コバルトバナデートは、環状テトラバナデート  $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$  およびクロロコバルト(II)イオン  $[\text{CoCl}]^+$  から形成される。環状テトラバナデート  $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$  は、四つの  $\text{VO}_4$  四面体ユニットで構成されており、互いに頂点共有することにより環を形成する。この環の上にクロロコバルトイオンが位置する。コバルト(II)イオンは三つの  $\text{VO}_4$  四面体ユニットによりつながっており、 $\text{CoO}_3\text{Cl}$  を形成する。亜鉛バナデートは、 $[\text{CoClV}_4\text{O}_{12}]^{3-}$  イオンの構造と似ている。これは、 $[\text{CoClV}_4\text{O}_{12}]^{3-}$  イオンにおけるコバルト(II)イオンの部分が、亜鉛(II)イオンに置き換わった構造であることがわかった。中心金属イオンとバナデート環の大きさとの関係において、中心金属イオンあるいは錯体の正電荷が高いほど大きな環ができる傾向がわかった。 $[\text{CoClV}_4\text{O}_{12}]^{3-}$  イオンおよび  $[\text{ZnClV}_4\text{O}_{12}]^{3-}$  イオンにおいて中心に存在するものは、クロロコバルトイオン  $[\text{CoCl}]^+$  またはクロロ亜鉛イオン  $[\text{ZnCl}]^+$  である。これらは +1 の電荷をもつ。このとき環状テトラバナデートを形成する。 $[\text{PdV}_6\text{O}_{18}]^{4-}$

イオンにおいて、中心にはパラジウム(II)イオンが存在し、その電荷は+2である。このときヘキサバナデート環を形成する。[Cu<sub>2</sub>V<sub>8</sub>O<sub>24</sub>]<sup>4-</sup>イオンにおいては、中心に銅(II)イオンが二つ存在し、これらの電荷の合計は+4である。このとき、環状オクタバナデートを形成する。[Ni<sub>4</sub>V<sub>10</sub>O<sub>30</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>イオンにおいて、中心にニッケル四量体クラスター[Ni<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>6+</sup>が存在し、そのクラスターの電荷は+6である。このとき環状デカバナデートを形成する。中心に存在する原子団の正電荷が高くなるほど、その周りに負電荷をもつバナデートをより多く引きつけることができるためと考えられる。

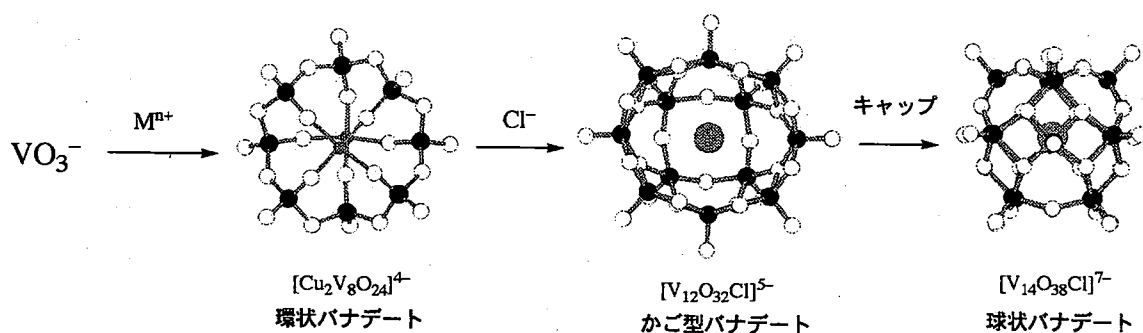


塩化物イオンを含んだかご型バナデートは、塩化物イオン存在下銅バナデートとシアン化物イオンとを作用させることにより合成した。[V<sub>12</sub>O<sub>32</sub>Cl]<sup>5-</sup>は、[V<sub>12</sub>O<sub>32</sub>]<sup>4-</sup>のかご型クラスターの中に、塩化物イオンが入った構造をしている。[V<sub>12</sub>O<sub>32</sub>]<sup>4-</sup>は、12個のVO<sub>5</sub>四角錐ユニットから成り立っている。そのうち4個は互いに頂点共有することでかごの底を形成している。残る8個のVO<sub>5</sub>四角錐ユニットは、互いに稜共有することで、かごの胴体を形成している。かごの底部分と胴体部分とは、稜共有している。底部分を形成しているバナジウム(V)イオンと塩化物イオンとの距離は、3.11—3.21 Åであった。かごの胴体を形成している8個のバナジウム(V)イオンからなる最小二乗平面と塩化物イオンとの距離は0.62 Åであった。これまでに、アセトニトリルを取り込んだかご型クラスター[V<sub>12</sub>O<sub>32</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>4-</sup>が報告されている。これは、[V<sub>12</sub>O<sub>32</sub>Cl]<sup>5-</sup>とおなじ[V<sub>12</sub>O<sub>32</sub>]<sup>4-</sup>のかご型クラスターの中にアセトニトリル分子が入った構造をしている。[V<sub>12</sub>O<sub>32</sub>Cl]<sup>5-</sup>の構造と[V<sub>12</sub>O<sub>32</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>4-</sup>の構造とを比較したとき、[V<sub>12</sub>O<sub>32</sub>Cl]<sup>5-</sup>の塩化物イオンは[V<sub>12</sub>O<sub>32</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>4-</sup>のアセトニトリル分子に比べて、よりかごの底の方へ押し込められていることがわかった。[V<sub>12</sub>O<sub>32</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>4-</sup>において、このかごを形成している8個のバナジウム(V)イオンからなる最小二乗平面と取り込まれているアセトニトリル分子の窒素原子との距離は、0.47 Å

である。底部分を形成しているバナジウム(V)イオンとアセトニトリル分子の窒素原子との距離は 3.26—3.32 Å である。これらから、 $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}\text{Cl}]^{5-}$ の塩化物イオンは $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}(\text{CH}_3\text{CN})]^{4-}$ のアセトニトリル分子に比べて、よりかごの底の方へ押し込められているような状態であることがわかる。NMR の研究から、かご型クラスターに取り込まれている塩化物イオンとアセトニトリル分子との交換は非常にゆっくりであることがわかった。

塩化物イオンを含む球状バナデート $[\text{V}_{14}\text{O}_{38}\text{Cl}]^{7-}$ は、 $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}\text{Cl}]^{5-}$ および硝酸コバルト(II)を含むアセトニトリル溶液を放置することにより得えられる。これは、かご型ドデカバナデートにふたをしたような構造であることがわかった。 $[\text{V}_{14}\text{O}_{38}\text{Cl}]^{7-}$ は、テトラデカバナデート骨格のなかに、塩化物イオンが取り込まれた球状バナデート構造をしている。テトラバナデート骨格は、十四個の  $\text{VO}_5$  四角錐ユニットからなる。この骨格は、三つの部分に区分けすることができる。四つの  $\text{VO}_5$  四角錐ユニットからなるふた部分、六つの  $\text{VO}_5$  四角錐ユニットからなる胴体部分、および四つの  $\text{VO}_5$  四角錐ユニットからなる底部分の三部分に区分けすることができる。ふた部分と底部分とは、四つの  $\text{VO}_5$  四角錐が互いに頂点共有することにより各部分を形成する。胴体部分は、三つの  $\text{VO}_5$  四角錐ユニット二組からなり、それぞれの組は互いに稜共有している。ふた部分と胴体部分とは、四箇所の頂点共有および二箇所の稜共有によりつながっている。胴体部分と底部分とは四箇所で稜共有することによりつながっている。ふた部分は底部分を  $45^\circ$  回転した形で胴体部分とつながっていることがわかった。

バナジン酸に金属イオンを加えることにより、金属イオンを含む環状バナデートができ、さらには構造を変換させ段階的にポリオキソバナデートを合成することが可能となり、バナジン酸の化学がより広くなったと信じる。他の金属イオンを反応に用いることにより、さまざまな構造を有するバナデートができることを期待する。



## 学位論文審査結果の要旨

本学位論文に関して、平成 18 年 2 月 9 日に開かれた審査委員会の結果、下記のように判定した。

本論文では、四面体型のバナジン酸陰イオンを用いて、一連のバナジウム 4 員環、6 員環、8 員環、10 員環を持つ酸化物大環状配位子を用いた金属無機錯体の開拓に成功している。通常、マクロサイクル型配位子は有機分子であるが、完全無機オキソ配位子の錯体化学を創りだし、磁性、伝導性、触媒能などの基本物性が期待できる酸化物分子合成の基礎を築いた。クラウンエーテル型の無機環状バナジウム配位子を用いてコバルト、ニッケル、銅、亜鉛、パラジウムの錯形成を試み、全く新しい環状錯体の配位形態を明らかにした。これらの環状金属無機錯体は、さらに大きな半球状や球状の酸化物ホスト分子合成の出発点となることをも見いだした。環状錯体の金属テンプレートを経由した脱テンプレート反応により取り除き、陰イオンをゲストとして共存させると、陰イオンを取り込んだかご状のドデカバナデートを形成し、安定な半球状構造が溶液内で保たれていることを示した。また、このドデカバナデートユニットをルイス酸により縮合することで球状テトラデカバナデートへと導くことができ、酸化物骨格を環状から半球状、球状に変換することに成功した。

本研究により大環状バナジウム酸化物配位子を用いた無機錯体の化学を新しく開拓し、酸化物分子を自在に合成するための基礎を確立したので博士（理学）論文に値すると判定した。